

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-298542

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl. C03B 37/018
C03B 20/00
// G02B 6/00

(21)Application number : 05-086418

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 13.04.1993

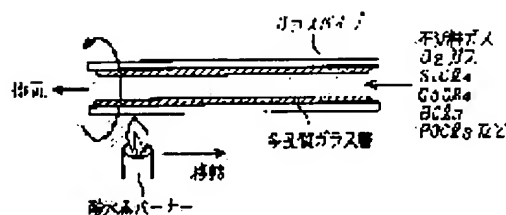
(72)Inventor : ONISHI MASASHI
KANAMORI HIROO

(54) PRODUCTION OF OPTICAL FIBER PREFORM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a preform for glass from release, dropping and disperse of concentration of the preform by preparing the preform for glass so that a porous glass layer has prescribed bulk density.

CONSTITUTION: SiCl_4 , GeCl_4 , etc., which are raw materials are introduced together with an inert gas and O_2 gas from one end of a glass pipe obtained by boring a rod-like glass preform obtained by VAD method while rotating the glass pipe and the raw materials are moved while heating the pipe surface to deposit a porous glass layer having 0.2g/cm^3 to 0.8g/cm^3 bulk density. As necessary, a solution containing one or more kinds of compounds (e.g. ErCl_3) of element selected from Er, Nd, Yb, Tm, Pr, La, Al and P in a solvent consisting of water or ethanol are added to this porous glass layer and permeated into the porous glass layer. Then, the resultant porous glass layer is vitrified by heating and this glass pipe is collapsed to produce the objective preform for optical fiber.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298542

(43)公開日 平成 6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 37/018 20/00	B			
// G 0 2 B 6/00	3 5 6 A	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-86418

(22)出願日 平成 5年(1993)4月13日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72)発明者 大西 正志

神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電

気工業株式会社横浜製作所内

(72)発明者 金森 弘雄

神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電

気工業株式会社横浜製作所内

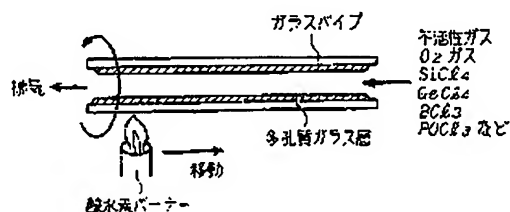
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 光ファイバ用母材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 光ファイバ母材の製造方法を提供する。

【構成】 ガラスパイプの内面に石英ガラスを主成分とする多孔質ガラス層を堆積させたのち、該多孔質ガラス層への添加物を含有する溶液を該多孔質ガラス層に浸透させ、しかるのち該多孔質ガラス層を加熱して透明ガラス化し該ガラスパイプを中実化させるガラス用母材の製造方法において、前記多孔質ガラス層のカサ密度を $0.20 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とする。希土類元素を添加濃度のバラツキなくまた乾燥、加熱中実化時の多孔質ガラス層の剥離なく、製造することができる。



(2)

特開平6-298542

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスパイプの内面に石英ガラスを主成分とする多孔質ガラス層を堆積させたのち、該多孔質ガラス層への添加物を含有する溶液を該多孔質ガラス層に浸透させ、しかるのち該多孔質ガラス層を加熱して透明ガラス化し該ガラスパイプを中実化させるガラス用母材の製造方法において、前記多孔質ガラス層のカサ密度を $0.2\text{ g/cm}^3 \sim 0.8\text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項2】 上記多孔質ガラス層への添加物がEr、Nd、Yb、Tm、Pr、La、Al及びPから選ばれる元素の化合物の1種類以上であることを特徴とする請求項1記載の光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項3】 上記多孔質ガラス層への添加物を含有する溶液はその溶媒が水またはエタノールであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の光ファイバ用母材の製造方法。

【請求項4】 上記ガラスパイプとしてVAD法により得られた棒状ガラス母材を穿孔加工してパイプ状としたものを用いることを特徴とする請求項1記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光ファイバ用母材の製造方法に関し、詳しくは希土類元素添加光ファイバ増幅器等に利用される希土類元素添加光ファイバなど、各種の添加物を添加された光ファイバ用母材の製造方法に好適な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 希土類元素添加光ファイバ用母材の製法としては、文献1 [J.E.Townsend, S.B.Poole, D.N.Payne "Solution-doping technique for fabrication of rare-earth doped optical fibres", IEE Electronics Letters, vol.26, No.7, pp329 ~ 331 (1987)] に記載される、溶液含浸法を光ファイバ用母材の代表的製法であるMCVD法に適用したものが挙げられる。通常のMCVD法では図1に示すように出発石英パイプの内部にガラス原料（例えば SiCl_4 、 GeCl_4 、 BCl_3 、 POCl_3 など）や酸素（ O_2 ）ガス、不活性ガスなどのキャリアガスを流しつつ酸水素バーナーに代表される外部熱源により該出発石英パイプを加熱し、パイプ内でガラス原料を酸化させることによりガラス微粒子を発生させる。ガラス微粒子は加熱源の下流側でパイプ内面に堆積し、多孔質ガラス層を形成する。加熱源を往復運動させることにより堆積した多孔質ガラス層は、加熱され透明なガラス膜となる。文献1の方法ではこの際、加熱源の温度をガラス微粒子を発生させ得るが多孔質ガラス層の透明化には不十分な程度に調整し、多孔質ガラス層をパイプ内面に堆積させたのち、そのパイプ内部に希土類元素の塩化物などを溶解させた溶液を注ぎ込

み、多孔質ガラス層に溶液を含浸せしめたのち、乾燥して溶媒を留去させ、再度加熱透明化することにより、該ガラス層に希土類元素が添加される。その後該パイプを加熱中実化される。希土類元素は一般に光ファイバのコア領域に添加されるので、文献1に記載されているように出発石英パイプの内面にクラッド層を通常のMCVD法で堆積させたのち、コア層として上述の手段で多孔質ガラス層を形成し溶液含浸を行うことが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来、このような手法で希土類元素添加光ファイバ用母材を作製する際、溶液含浸時や乾燥、透明ガラス化時に多孔質ガラス層がパイプ内面から剥離、脱落したり、或いは希土類元素の添加量が大きくばらつき、所望量の添加が困難となるといった問題があった。このような問題に対しては、従来は多孔質ガラス層形成時の加熱条件や多孔質ガラス層用原料ガスの供給量、または乾燥や透明化時の加熱条件を試行錯誤的に調整することにより対処していた。しかしながら、たとえ一旦安定な製造条件が見出されても、ファイバ構造などの変更があった場合、同様な試行錯誤を繰り返す必要があり、極めて非能率的であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点と光ファイバ用母材作製工程における各種要因との関連性について鋭意研究を重ね、多孔質ガラス層のカサ密度が非常に重要であり、これを $0.2\text{ g/cm}^3 \sim 0.8\text{ g/cm}^3$ に調整することにより、ガラスが如何なる組成であっても、安定して所望量の希土類元素が添加できるという知見を得、本発明に到達した。すなわち、本発明はガラスパイプの内面に石英ガラスを主成分とする多孔質ガラス層を堆積させたのち、該多孔質ガラス層への添加物を含有する溶液を該多孔質ガラス層に浸透させ、しかるのち該多孔質ガラス層を加熱して透明ガラス化し該ガラスパイプを中実化させるガラス用母材の製造方法において、前記多孔質ガラス層のカサ密度を $0.2\text{ g/cm}^3 \sim 0.8\text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とする。上記多孔質ガラス層への添加物として特に好ましくはEr、Nd、Yb、Tm、Pr、La、Al及びPから選ばれる元素の化合物の1種類以上であり、上記多孔質ガラス層への添加物を含有する溶液はその溶媒が水またはエタノールであることが特に好ましい。上記ガラスパイプとしてVAD法により得られた棒状ガラス母材を穿孔加工してパイプ状としたものを用いることが、光の伝送を妨げるOHや不純物の汚染が極めて少ないこと、VAD法によれば大型母材を得られるので種々の肉厚のガラスパイプが使用できる点から望ましい。

【0005】

【作用】 多孔質ガラス層の溶液含浸を図5により説明する。図5に示すように、カサ密度が大きい、すなわちすき間部の堆積が小さい場合には、溶液の侵入量も小

(3)

特開平6-298542

3

4

く、添加量は少なくなる傾向にあり、またカサ密度が小さい場合は逆に添加量が大きくなる傾向がある。これにより添加量（濃度）のばらつきが生じると考えられる。また、乾燥、加熱、透明化時の多孔質ガラス層の剥離、脱落については、カサ密度が比較的小さい場合、ガラス粒子（ス）とパイプ内面との密着度が小さく、且つガラス粒子相互の密着力が小さい為に、乾燥、加熱によりガラス粒子が収縮した際に、ススの剥離、脱落が起こると考えられる。

*

$$(\text{元素添加量}) \text{ ppm} = \frac{2.2 - \rho}{\rho \times 2.2} \times 10 (\text{g/cm}^3) \times (\text{含浸溶液の濃度}) \times M \times 10$$

ρ : 多孔質ガラス層のカサ密度

* : 石英ガラスの密度

M : 添加元素の添加量

【0007】本発明における多孔質ガラス層の堆積を具体的に説明すると、図1に示すようにガラスパイプを回転させながら片端より、不活性ガス、 O_2 ガスなどキャリアガスと共に、多孔質ガラス層の原料となる $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、 BCl_3 、 $POCl_3$ 、などを導入し、ガラスパイプ表面を酸水素バーナーで加熱しながらバーナーをガラスパイプの長手方向に一定速度で移動させ、ガラスパイプの内面に多孔質ガラス層を堆積させる。多孔質ガラス層のカサ密度は、原料投入量（ $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ ）などの蒸気圧及びキャリアガスの流量）、酸水素バーナーの火力、及びその移動速度に依存しており、これらの条件を変えることにより、種々のカサ密度を有した多孔質ガラス層を堆積させることができる。添加物を含有する溶液を多孔質ガラス層へ浸透させるには、例えば該パイプ内に注ぎ込んだ後、余剰の溶液を捨てる等の手段が採用できるが、これに限定されるものではない。添加物としては多孔質ガラス層の添加したい元素の化合物、例えば塩化物や酸化物等、具体的には例えば Er （ $ErCl_3$ など）、 Nd （ $NdCl_3$ など）、 Yb （ $YbCl_3$ など）、 Tm （ $TmCl_3$ など）、 Pr （ $PrCl_3$ など）、 La （ $LaCl_3$ など）、 Al （ $Al(NO_3)_3$ など）、 P （ P_2O_5 、 H_3PO_4 など）等の希土類元素やその他の元素の化合物を挙げることができる。添加物を加える溶媒としては、例えば水、エタノール等のアルコールが、塩化物、塩等の添加元素含有化合物を十分に溶解でき、しかも自然乾燥により殆ど揮散するのに加え、 Cl_2 などの反応性ガスにより容易かつ徹底的に除去できるので簡便である。

【0008】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】VAD法により得られた棒状の SiO_2 ガラス母材を穿孔加工し、長さ200mm、外径φ25mm、内径φ12mmのパイプとしこれを数本用意した。図1の構成によりガラスパイプを回転させながら片端より

*【0006】そこで、種々のカサ密度の多孔質ガラス層をパイプ内面に内付けし、光ファイバ母材を作製し、更にファイバに線引した結果、カサ密度が $0.2 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ のときに、多孔質ガラス層の剥離、脱落がなく、所望の希土類元素が添加できることが判った。なお、このカサ密度の領域において、希土類元素添加量は以下の数1の式で見積もることができる。

【数1】

り、不活性ガスとして N_2 ガス、 O_2 ガス、多孔質ガラス層の原料となる $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ を導入し、パイプ表面を酸水素バーナーで加熱しながらバーナーをパイプの長手方向に一定速度で移動させ、パイプの内面に多孔質ガラス層を堆積させたものを数本作製した。原料投入量（ $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ ）の蒸気圧及びキャリアガスの流量）、酸水素バーナーの火力、移動速度を変えることにより、多孔質ガラス層のカサ密度がそれぞれ異なる数本のパイプを作製した。更にエタノール（ C_2H_5OH ）に $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を 0.35 mol/l の濃度、 $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度で溶解した溶液を各ガラスパイプ内に注ぎ込み、該溶液を多孔質ガラス層に浸透させた。その後、各ガラスパイプに残った余剰の溶液を除去し、各ガラスパイプ内部に O_2 、 Cl_2 などのガスを流しながら、多孔質ガラス層を加熱透明化して、該ガラスパイプを中実化させて、光ファイバ母材とした。得られた各母材を輪切りに切り出し、ICP-MS法（誘導結合高周波プラズマ質量分析法）により、図2に示す堆積によって生成させたコア部分の Er の濃度を分析した。結果を図3にまとめて示す。図3中●は多孔質ガラス層の組成が SiO_2 90モル%- GeO_2 10モル%、○は SiO_2 80モル%- GeO_2 20モル%、△は SiO_2 100モル%であったものを示す。図3の結果より、 $0.20 \sim 0.78 \text{ g/cm}^3$ のカサ密度の領域で Er が添加されており、前記のカサ密度から計算によって求められる結果より低濃度となっているのは、加熱透明化、パイプ中実化の際に Er が揮散することによると考えられる。また、図中×印で示されるA、Bではガラスの組成に関係なくはく離した。カサ密度 0.20 g/cm^3 未満の領域では多孔質ガラス層の剥離により、また 0.8 g/cm^3 を越える領域では溶液浸透時にガラス微粒子のスキ間体積が小さいことに加え、加熱透明化、中実化時の Er の揮散によって、殆ど添加されなかった。

(4)

特開平6-298542

5

【0009】〔実施例2〕実施例1と同一方法にて、内面に多孔質ガラス層を堆積させたガラスパイプを作製した。なお、多孔質ガラス層のカサ密度は 0.3 g/cm^3 とした。水 (H_2O) またはエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) に $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $5 \times 5 \times 10^{-3}$ モル/リットルの濃度、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を種々の濃度で溶解した溶液を、該多孔質ガラス層に浸透させ、実施例1と同様の方法で中実化し、コア部分の Al 濃度をICP-MS法で分析した。結果を図3、図4に示す。 Er の濃度は実施例1の結果と同じく 1000 ppm であった。図4中○は含浸溶液の溶媒がエタノールのもの、●は H_2O のものを表す。図4に示すように、 Al の溶液中の濃度と共に、ガラス中の濃度も高くなった。また $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ はエタノール中での溶解度が低く、1モル/リットル以上の濃度領域では、乾燥後に Al の析出が生じた為、これ以上の濃度では溶媒に水 (H_2O) が用いられた。

【0010】以上説明したように、希土類元素を含んだ溶液をガラスパイプ内面に堆積させた多孔質ガラス層に浸透させて、加熱透明化、パイプ中実化合物を行うこと*20

6

*による、石英ガラスへの希土類元素添加の方法に於いて、従来からの問題であった多孔質ガラス層の剥離、添加濃度のばらつきを、多孔質ガラス層のカサ密度を $0.20 \text{ g/cm}^3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ とすることにより解決できた。

【0011】

【図面の簡単な説明】

【図1】はMCVD法の概略説明図である。

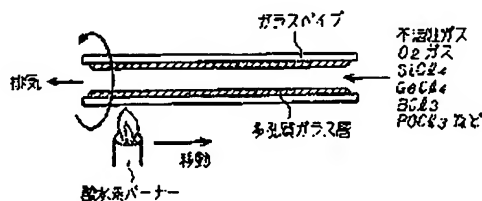
【図2】は本発明の実施例における希土類元素添加量を測定した部分を説明するための加熱中実化母材の断面図である。

【図3】はパイプ内面の多孔質ガラス層カサ密度 (g/cm^3) と Er 添加濃度 (ppm) との関係を示すグラフ部である。

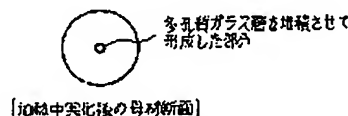
【図4】はパイプ内面の多孔質ガラス層カサ密度 (g/cm^3) と Al 添加濃度 (ppm) との関係を示すグラフ部である。

【図5】は多孔質ガラス層への溶液含浸による希土類元素添加のメカニズムを説明する模式図である。

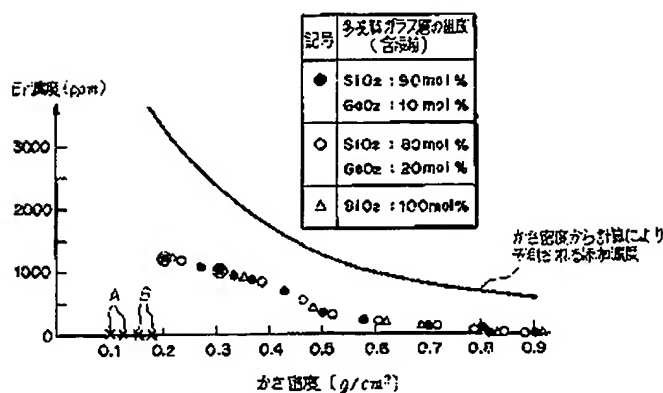
【図1】



【図2】



【図3】

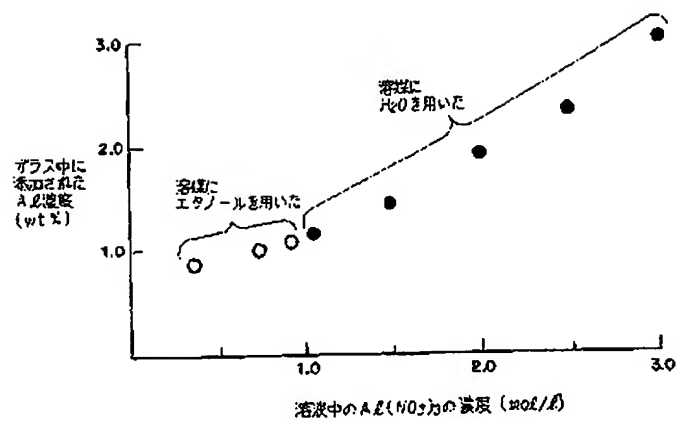


A: 多孔質ガラス層堆積後に乾燥した状態
B: 堆積した多孔質ガラス層に溶液を含浸した後、乾燥した状態

(5)

特開平6-298542

【図4】



【図5】

